

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-242011

(43)Date of publication of application : 08.09.2000

(51)Int.Cl. G03G 5/06  
G03G 5/05

(21)Application number : 11-042312

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 19.02.1999

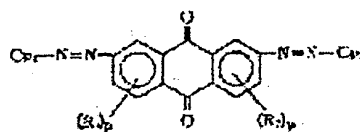
(72)Inventor : HIRANO YASUO  
KAMIMURA HIROYUKI  
UMEDA MINORU

(54) PHOTOCONDUCTOR, DISPERSION OF ORGANIC PIGMENT, PRODUCTION OF PHOTOCONDUCTOR USING THE SAME, ELECTROPHOTOGRAPHIC PROCESS, AND ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE

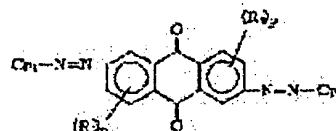
## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrophotographic photoreceptor having high sensitivity, excellent in potential stability in repetitive use and forming no abnormal image with superior dispersibility of a coating fluid in production by forming a layer containing titanyl phthalocyanine and at least one of specified bisazo pigment.

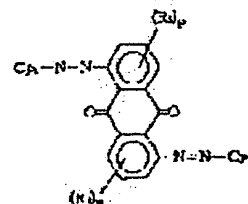
SOLUTION: This photoconductor has a photoconductive layer containing titanyl phthalocyanine and at least one of bisazo pigments of formulae I-III. In the formulae, R1 and R2 are each a halogen, optionally substituted alkyl, optionally substituted alkoxy, nitro, cyano, hydroxyl or optionally substituted amino, (p) and (q) are each an integer of 0-3 and Cp1 and Cp2 are mutually identical or different coupler residues. An electrophotographic process including the photoconductor is provided and a high-quality printing system forming no abnormal image is obtained.



I



II



III

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-242011

(P2000-242011A)

(43)公開日 平成12年9月8日(2000.9.8)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
G 0 3 G 5/06	3 7 1	G 0 3 G 5/06	3 7 1 2 H 0 6 8
	3 4 7		3 4 7 B
	3 4 8		3 4 8
5/05	1 0 2	5/05	1 0 2

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願平11-42312

(22)出願日 平成11年2月19日(1999.2.19)

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 平野 泰男

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 上村 浩之

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(74)代理人 100105681

弁理士 武井 秀彦

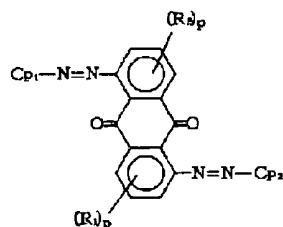
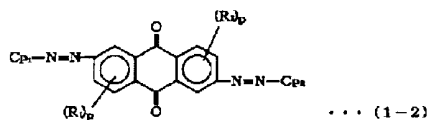
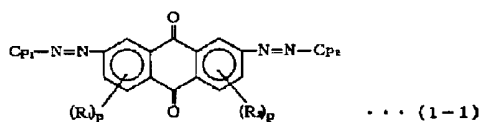
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光導電体、有機顔料分散液およびそれを用いた光導電体の製造方法、電子写真方法、および電子写真装置

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 高感度で、繰り返し使用での電位安定性に優れ、異常画像の無い、しかも製造時の塗工液の分散性の優れた電子写真感光体、かつ高感度で、繰り返し使用での電位安定性に優れ、異常画像の無い安定な電子写真方法および電子写真装置を提供する。

【解決手段】 チタニルフタロシアニンと式(1-1)(1-2)(1-3)で表わされるビスアゾ顔料の少なくとも何れか一種を含有する層を有する光導電体。



(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、ハロゲン原子、置換ないし無置換のアルキル基、置換ないし無置換のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、置換ないし無置換のアミノ基を表わし、p、qは、0～3の整数を表わす。Cp<sub>1</sub>、Cp<sub>2</sub>は同一または互いに異なるカップラー残基を表わす。)

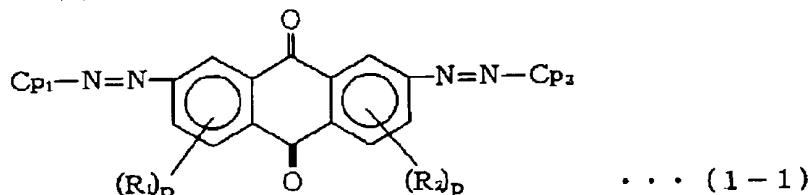
1

2

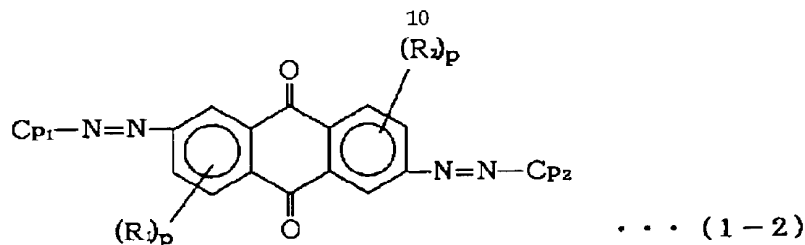
【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタニルフタロシアニンと下記一般式  
(1-1)、(1-2)、(1-3)で表わされるビス\*

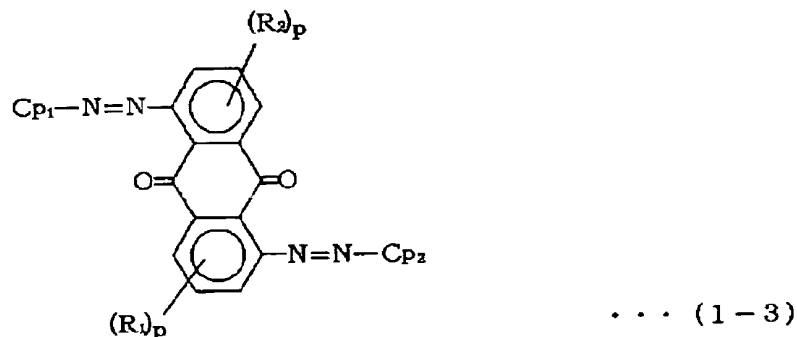
\*アゾ顔料の少なくとも何れか一種を含有してなる層を有  
することを特徴とする光導電体。  
【化1】



【化2】



【化3】



(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、ハロゲン原子、置換乃至無置換のアルキル基、置換乃至無置換のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、置換乃至無置換のアミノ基を表わし、p、qは、0～3の整数を表わす。Cp<sub>1</sub>、Cp<sub>2</sub>は同一または互いに異なるカップラー残基を表わす。)

【請求項2】 導電性支持体上にチタニルフタロシアニンと前記一般式(1-1)、(1-2)、(1-3)で表わされるビスアゾ顔料の少なくとも何れか一種を含有してなる感光層を有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項3】 導電性支持体上にチタニルフタロシアニンと前記一般式(1-1)、(1-2)、(1-3)で表わされるビスアゾ顔料の少なくとも何れか一種を含有してなる電荷発生層と、電荷輸送材料を主成分とする電荷輸送層を積層したことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項4】 有機溶媒中にチタニルフタロシアニンと前記一般式(1-1)、(1-2)、(1-3)で表わされるビスアゾ顔料の少なくとも何れか一種を分散してなることを特徴とする有機顔料分散液。

【請求項5】 有機溶媒中にチタニルフタロシアニンと前記一般式(1-1)、(1-2)、(1-3)で表わ

されるビスアゾ顔料の少なくとも何れか一種を分散してなる有機顔料分散液を塗布・乾燥する工程を経て作製されることを特徴とする、前記請求項1乃至3の何れか1に記載の光導電体および電子写真感光体を製造する方法。

【請求項6】 電子写真感光体に、少なくとも帯電、画像露光、現像、転写、クリーニング、除電を繰り返す電子写真方法において、該電子写真感光体が前記請求項2または3に記載の電子写真成体であることを特徴とする電子写真方法。

【請求項7】 少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段および電子写真感光体を具備してなる電子写真装置であって、該電子写真感光体が前記請求項2または3に記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真感光体ならびにそれを用いた電子写真方法および電子写真装置に関し、詳しくは、高感度で異常画像が少なく、繰り返し使用によっても感光体の帯電電位と残留電位の安定性に

優れ、また製造における安定性に優れた電子写真感光体ならびにそれを用いた電子写真方法および電子写真装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真方式を用いた情報処理システム機の発展は目覚ましいものがある。特に情報をデジタル信号に変換して光によって情報記録を行なう光プリンターは、そのプリント品質、信頼性において向上が著しい。このデジタル記録技術はプリンターのみならず通常の複写機にも応用され所謂デジタル複写機が開発されている。また、従来からあるアナログ複写にこのデジタル記録技術を搭載した複写機は、種々様々な情報処理機能が付加されるため今後その需要性が益々高まっていくと予想される。

【0003】光プリンターの光源としては現在のところ小型で安価で信頼性の高い半導体レーザー（LD）や発光ダイオード（LED）が多く使われている。現在よく使われているLEDの発光波長は660nmであり、LDの発光波長域は近赤外光領域にある。このため可視光領域から近赤外光領域に高い感度を有する電子写真感光体の開発が望まれている。

【0004】電子写真感光体の感光波長域は感光体を使用される電荷発生物質の感光波長域によってほぼ決まってしまう。そのため従来から各種アゾ顔料、多環キノン系顔料、三方晶形セレン、各種フタロシアニン顔料等多くの電荷発生物質が開発されている。それらの内、チタニルフタロシアニン（TiOPcと略記される）は600～800nmの長波長光に対して高感度を示すため、光源がLEDやLDである電子写真プリンターやデジタル複写機用の感光体用材料として極めて重要かつ有用である。

【0005】機能分離型の電子写真用感光体の感光波長領域は、電荷発生物質によって変わる。800nm付近で高感度な電荷発生物質としては、無金属フタロシアニン、銅フタロシアニン、アルミクロロフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、マグネシウムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、チタニルフタロシアニン、バナジルフタロシアニン等のフタロシアニン化合物が知られている。特に、長波長に高感度なフタロシアニン化合物としては、特開昭58-182639号公報に示される $\pi$ 型及び $\eta$ 型無金属フタロシアニン、特開昭61-109056号公報、特開昭62-134651号公報、特開昭64-17066号公報、特開平1-172459号公報、特開平2-289658号公報、特開平3-128973号公報に示されるチタニルフタロシアニン、特開平1-268763号公報、特開平3-269063号公報に示されるバナジルフタロシアニンがある。

【0006】レーザープリンターおよび複写機等の高性能化に伴い、電子写真用感光体には益々の高感度化が要

求され、上記フタロシアニン化合物を基に種々の改良が試みられている。例えば、特開昭62-54266号公報に示されるフタロシアニン化合物、ペリレン化合物および正孔輸送物質を結着樹脂中に分散させた感光体、特開昭63-313165号公報に示されるフタロシアニン化合物と特定のジスアゾ化合物の混合物を電荷発生層とする感光体、特開平3-1150号公報に示される特定のペリレン化合物とチタニルフタロシアニンを電荷発生物質とし、特定のジアミン誘導体を電荷輸送物質とする感光体、特開平3-37661号公報に示されるチタニルフタロシアニンと多環キノン化合物を別個または混合した層を設けた感光体、特開平3-157666号公報に示されるチタニルフタロシアニンと特定のフタロシアニン化合物の混合物を電荷発生物質とし、特定のヒドラゾン化合物を電荷輸送物質とする感光体、特開平3-196049号公報に示される特定のジスアゾ化合物とチタニルフタロシアニンを電荷発生物質とし、特定のスチルベン化合物を電荷輸送物質とする感光体等が開示されている。

【0007】一方、カールソンプロセスおよび類似プロセスにおいて繰り返し使用される電子写真感光体の条件としては、感度、受容電位、電位保持性、電位安定性、残留電位、分光特性に代表される静電特性が優れていることが要求される。とりわけ、高感度感光体については繰り返し使用による帯電性の低下と残留電位の上昇が、感光体の寿命特性を支配することが多くの感光体で経験的に知られており、チタニルフタロシアニンもこの例外ではない。従って、チタニルフタロシアニンを用いた感光体の繰り返し使用による安定性は未だ十分とはいえず、その技術の完成が熱望されていた。

【0008】また、長期間の使用により原因は明らかではないが、画像上に白抜けや地汚れといった異常画像が発生するという問題がある。このため、支持体と感光層の間の中間層の材料が制約されたり、積層した2層の中間層が必要になっていた。

【0009】更に、製造時の塗工液の分散性が低いと、生産性が落ちるのみならず、電子写真感光体の静電特性も不安定になり、また、画像における品質も低下するという問題があった。チタニルフタロシアニンは多種類の結晶形が存在し、かつ各々の結晶形も有機溶媒と接触することなどにより他の結晶形に変わることが多い。このためチタニルフタロシアニンを含有する分散液の作製において、その作製方法や分散条件等の選択により、分散性だけでなく作製された電子写真感光体の静電特性にも大きな影響を与える。これは、励起子の解離による電荷の発生が、粒子の表面積や粒径等に依存することに起因する。一方、破碎や分散の進行により粒子は微細化されるが、過分散になると逆に粒子の凝集等が起り、分散性を低下させることになるため、単に分散時間を増加させるだけでは、良好な分散状態、さらには要求される静

電特性を得ることは困難である。従って、要求される静電特性を得るためには、分散方法やその条件の最適化が必要である。

【0010】フタロシアニンとビスアゾ顔料の混合物を電子写真感光体に使用する文献としては、例えば特開平03-37666号公報、特開平07-152163号公報などが挙げられる。しかしながら、異常画像や塗工液の分散性の関係については明らかにされていなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高感度で、繰り返し使用での電位安定性に優れ、異常画像の無い、しかも製造時の塗工液の分散性の優れた電子写真感光体を提供することにある。本発明の別の目的は、高感度で、繰り返し使用での電位安定性に優れ、異常画像\*

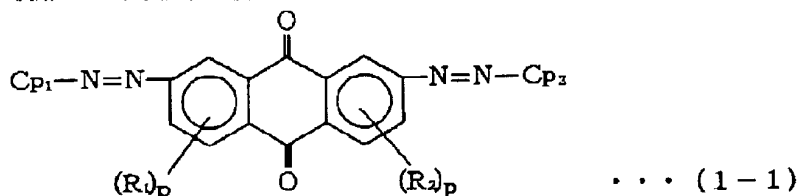
\*の無い安定な電子写真方法を提供することにある。本発明の別の目的は、高感度で、繰り返し使用での電位安定性に優れ、異常画像の無い安定な電子写真装置を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行ない、本発明を完成するに至った。したがって、本発明によれば、(1)「チタニルフタロシアニンと下記一般式(1-1)、(1-2)、(1-3)で表わされるビスアゾ顔料の少なくとも何れか一種を含有してなる層を有することを特徴とする光導電体；

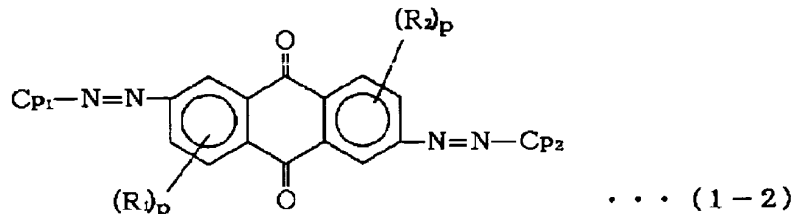
【0013】

【化4】



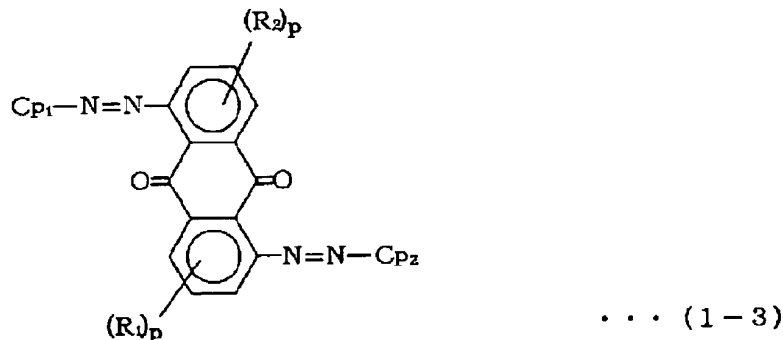
【0014】

※ ※ 【化5】



【0015】

★30★ 【化6】



(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、ハロゲン原子、置換乃至無置換のアルキル基、置換乃至無置換のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、置換乃至無置換のアミノ基を表わし、p、qは、0～3の整数を表わす。Cp<sub>1</sub>、Cp<sub>2</sub>は同一または互いに異なるカップラー残基を表わす。)が提供される。

【0016】また本発明によれば(2)「導電性支持体上にチタニルフタロシアニンと前記一般式(1-1)、(1-2)、(1-3)で表わされるビスアゾ顔料の少

なくとも何れか一種を含有してなる感光層を有することを特徴とする電子写真感光体」及び(3)「導電性支持体上に少なくともチタニルフタロシアニンと前記一般式(1-1)、(1-2)、(1-3)で表わされるビスアゾ顔料の少なくとも何れか一種を含有してなる電荷発生層と、電荷輸送材料を主成分とする電荷輸送層を積層したことを特徴とする電子写真感光体」が提供される。

【0017】さらに本発明によれば(4)「有機溶媒中にチタニルフタロシアニンと前記一般式(1-1)、

(1-2)、(1-3)で表わされるビスアゾ顔料の少なくとも何れか一種を分散してなることを特徴とする有機顔料分散液」が提供される。

【0018】さらにまた本発明によれば(5)「有機溶媒中にチタニルフタロシアニンと前記一般式(1-1)、(1-2)、(1-3)で表わされるビスアゾ顔料の少なくとも何れか一種を分散してなる有機顔料分散液を塗布・乾燥する工程を経て作製されることを特徴とする前記第(1)項乃至第(3)項何れか1に記載の光導電体」が提供される。

【0019】さらにまた本発明によれば(6)「有機溶媒中にチタニルフタロシアニンと前記一般式(1-1)、(1-2)、(1-3)で表わされるビスアゾ顔料の少なくとも何れか一種を分散してなることを特徴と\*

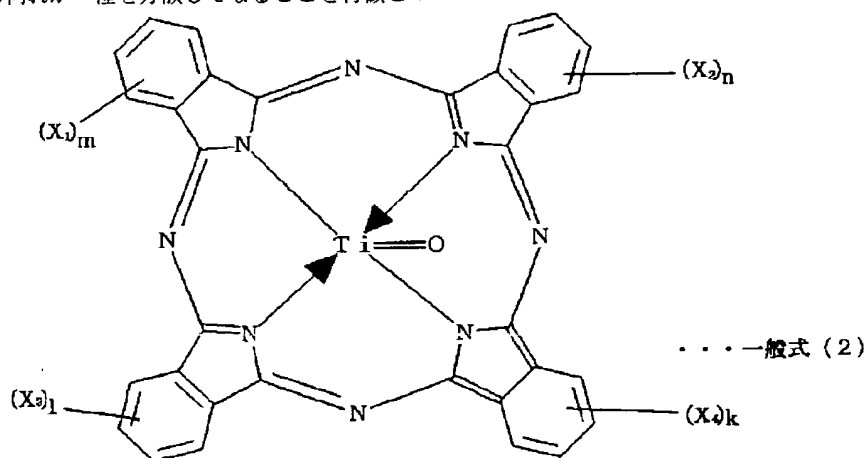
\*する有機顔料分散液を塗布・乾燥する工程を経て作製される前記第(2)項又は第(3)の何れか1に記載の電子写真感光体の製造方法」が提供される。

【0020】さらにまた本発明によれば(7)「少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段および電子写真感光体を具備してなる電子写真装置であって、該電子写真感光体が前記第(2)項又は第(3)項に記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真装置」が提供される。

10 【0021】本発明で用いられる、チタニルフタロシアニン顔料の基本構造は次の一般式(2)で表わされる。

【0022】

【化7】



(式中、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>、X<sub>4</sub>は各々独立に各種ハロゲン原子を表わし、n、m、l、kは各々独立的に0~4の整数を表わす。)

【0023】TiOPcには種々の結晶系が知られており、特開昭59-49544号公報、特開昭59-166959号公報、特開昭61-239248号公報、特開昭62-67094号公報、特開昭63-366号公報、特開昭63-116158号公報、特開昭63-196067号公報、特開昭64-17066号公報等に各々結晶形の異なるTiOPcが開示されている。

【0024】本発明に使用されるチタニルフタロシアニンは、公知の結晶形(無定型も含む)のものすべてが使用できるが、とりわけ、Cu-K $\alpha$ 特性X線(波長1.54Å)を用いたX線回折スペクトルにおいて、(i)ブラッグ角2 $\theta$ の主要ピークが少なくとも9.6° $\pm$ 0.2°、24.0° $\pm$ 0.2°および27.2° $\pm$ 0.2°にある結晶形を有するものが好ましく使用される。

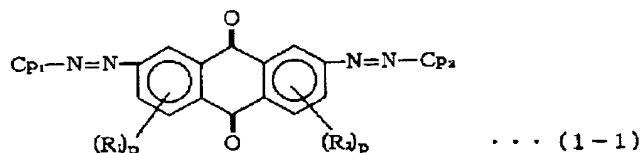
※0.2°にある結晶形を有するもの、(ii)ブラッグ角2 $\theta$ の主要ピークが少なくとも7.5° $\pm$ 0.2°、25.3° $\pm$ 0.2°および28.6° $\pm$ 0.2°にある結晶形を有するもの、(iii)ブラッグ角2 $\theta$ の主要ピークが少なくとも9.3° $\pm$ 0.2°、13.1° $\pm$ 0.2°および26.2° $\pm$ 0.2°にある結晶形を有するものが好ましく使用される。

【0025】目的とする結晶形(無定型も含む)を得る方法は、合成過程において公知の方法による方法、洗浄・精製過程で結晶を変える方法、特別に結晶変換工程を設ける方法が挙げられ、どの方法によってもかまわない。

【0026】本発明で利用できる一般式(1)のビスアゾ顔料としては、

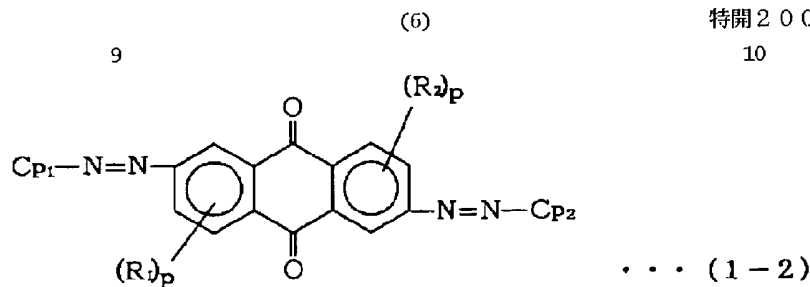
【0027】

【化8】



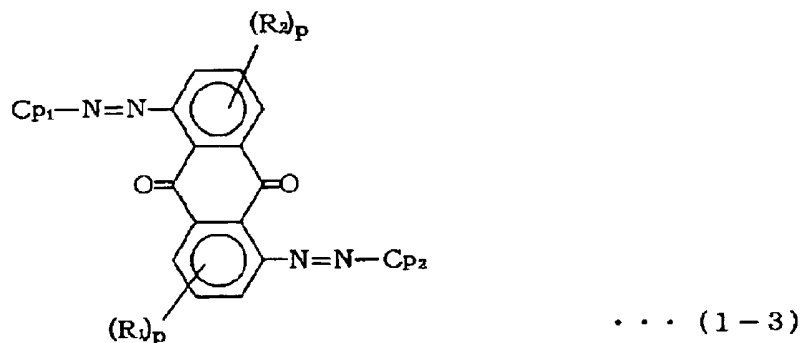
【0028】

50 【化9】



【0029】

\* \* 【化10】

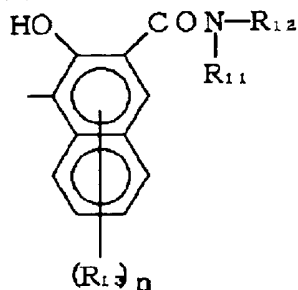


(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>は、ハロゲン原子、置換乃至無置換のアルキル基、置換乃至無置換のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、置換乃至無置換のアミノ基を表わし、p、qは、0～3の整数を表わす。Cp<sub>1</sub>、Cp<sub>2</sub>は同一または互いに異なるカップラー残基を表わす。) ※

20※ 【0030】 Cp<sub>1</sub>、Cp<sub>2</sub>は好ましくは、下記一般式 (K1)～(K10)で示すカップラー残基を表わす。

【0031】

【化11】

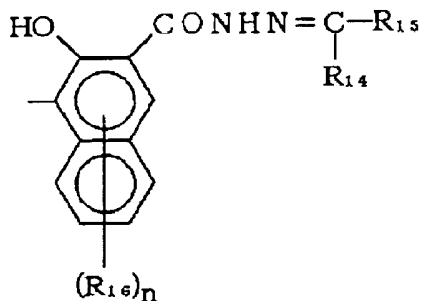


(R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>は、水素原子、置換乃至無置換のアルキル基、置換乃至無置換のアリール基、置換乃至無置換のヘテロ環基を表わし、R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>は、それらに結合する窒素原子とともに環を形成してもよい。R<sub>13</sub>は、ハロゲン原子、置換乃至無置換のアルキル基、置換乃至無置換の★

★アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、置換乃至無置換のアミノ基を表わし、nは、0～5の整数を表わす。)

【0032】

【化12】



(R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>は、水素原子、置換乃至無置換のアルキル基、置換乃至無置換のアラルキル基、置換乃至無置換の

アリール基、置換乃至無置換のスチリル基、置換乃至無置換のヘテロ環基を表わし、R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>は、それらに結

11

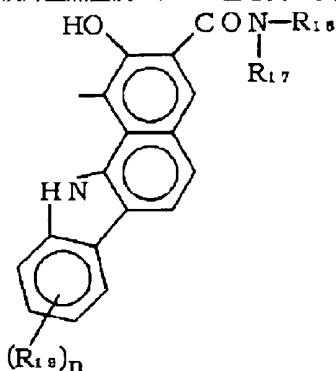
12

合する炭素原子とともに環を形成してもよい。R<sub>16</sub>は、ハロゲン原子、置換乃至無置換のアルキル基、置換乃至無置換のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、置換乃至無置換のアミノ基を表わし、nは、0\*

※～5の整数を表わす。)

【0033】

【化13】



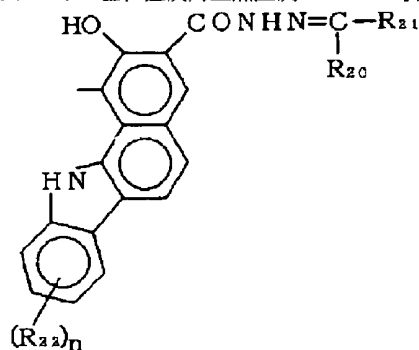
(R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>は、水素原子、置換乃至無置換のアルキル基、置換乃至無置換のアリール基、置換乃至無置換のヘテロ環基を表わし、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>は、それらに結合する窒素原子とともに環を形成してもよい。R<sub>19</sub>は、ハロゲン原子、置換乃至無置換のアルキル基、置換乃至無置換の※20

・・・(K3)

※アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、置換乃至無置換のアミノ基を表わし、nは、0～4の整数を表わす。R<sub>19</sub>は、環を形成してもよい。)

【0034】

【化14】

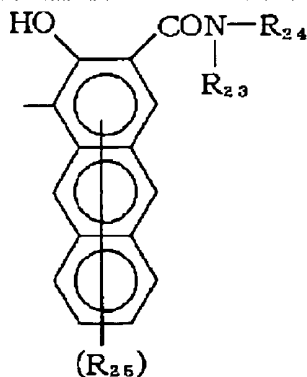


(R<sub>20</sub>、R<sub>21</sub>は、水素原子、置換乃至無置換のアルキル基、置換乃至無置換のアリール基、置換乃至無置換のヘテロ環基を表わし、R<sub>20</sub>、R<sub>21</sub>は、それらに結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。R<sub>22</sub>は、ハロゲン原子、置換乃至無置換のアルキル基、置換乃至★

★無置換のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、置換乃至無置換のアミノ基を表わし、nは、0～4の整数を表わす。R<sub>22</sub>は、環を形成してもよい。)

【0035】

【化15】



・・・(K4)

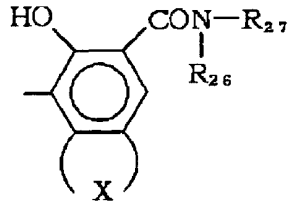
・・・(K5)

(R<sub>23</sub>、R<sub>24</sub>は、水素原子、置換乃至無置換のアルキル 50 基、置換乃至無置換のアリール基、置換乃至無置換のヘ



13

テロ環基を表わし、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ は、それらに結合する窒素原子とともに環を形成してもよい。 $R_{25}$ は、ハロゲン原子、置換乃至無置換のアルキル基、置換乃至無置換のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、\*



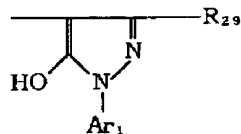
... (K6)

( $R_{27}$ 、 $R_{28}$ は、水素原子、置換乃至無置換のアルキル基、置換乃至無置換のアリール基、置換乃至無置換のヘテロ環基を表わし、 $R_{27}$ 、 $R_{28}$ は、それらに結合する窒素原子とともに環を形成してもよい。Xは複素環または※

※その置換体を表わす。)

【0037】

【化17】

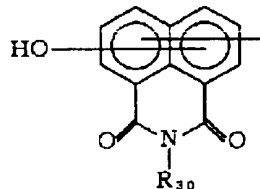


... (K7)

( $R_{29}$ は、置換乃至無置換のアルキル基、カルバモイル基、カルボキシル基、またはそのエステルを表わし、 $Ar_1$ は炭化水素環基またはその置換体を表わす。)

★【0038】

【化18】

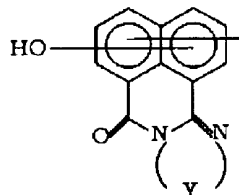


... (K8)

( $R_{30}$ は、置換乃至無置換の炭化水素基を表わす。)

30☆【化19】

☆

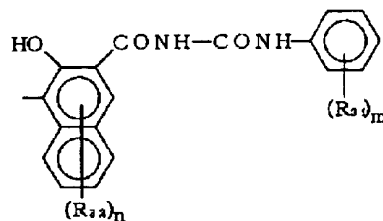


... (K9)

(Yは、芳香族炭化水素の2価の基、または窒素原子を環内に含むヘテロ環の2価の基を表わす。)

◆【0040】

【化20】



... (K10)

( $R_{21}$ 、 $R_{22}$ は、ハロゲン原子、置換乃至無置換のアルキル基、置換乃至無置換のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、置換乃至無置換のアミノ基を表わし、m、nは、0～5の整数を表わす。)

【0041】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図面に沿って説明する。第1図は、本発明に用いられる有機光導電層を表わす断面図であり、導電性支持体(31)上に、電荷発

生材料と電荷輸送材料を主成分とする単層感光層(33)が設けられている。第2、3図は、本発明に用いられる有機光導電層の別の構成例を示す断面図であり、電荷発生材料を主成分とする電荷発生層(35)と、電荷輸送材料を主成分とする電荷輸送層(37)とが、積層された構成をとっている。かかる構成の有機光導電層は、このままの状態で電子写真用有機感光体として用いることができるほか、導電性支持体(31)に対して対向電極(図示せず)を設けて、光センサー、光電池等に用いることもできる。

【0042】導電性支持体(31)としては、体積抵抗 $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、金、銀、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を、蒸着またはスパッタリングにより、フィルム状もしくは円筒状のプラスチック、紙に被覆したもの、あるいは、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどの板およびそれらを、押し出し、引き抜きなどの工法で素管化後、切削、超仕上げ、研磨などの表面処理した管などを使用することができる。また、特開昭52-36016号公報に開示されたエンドレスニッケルベルト、エンドレスステンレスベルトも導電性支持体(31)として用いることができる。

【0043】この他、上記支持体上に導電性粉体を適当な結着樹脂に分散して塗工したもの、本発明の導電性支持体(31)として用いることができる。この導電性粉体としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、またアルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀などの金属粉、あるいは導電性酸化スズ、ITOなどの金属酸化物粉体などがあげられる。また、同時に用いられる結着樹脂には、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などの熱可塑性、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂があげられる。このような導電性層は、これらの導電性粉体と結着樹脂を適当な溶剤、例えば、THF、MDC、MEK、トルエンなどに分散して塗布することにより設けることができる。

【0044】さらに、適当な円筒基板上にポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステルポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、塩化ゴム、テフロンなどの素材に前記導電性粉体を含有させた熱収縮チューブ

によって導電性層を設けてなるものも、本発明の導電性支持体(31)として良好に用いることができる。

【0045】次に感光層について説明する。感光層は単層でも積層でもよいが、説明の都合上、先ず電荷発生層(35)と電荷輸送層(37)で構成される場合から述べる。

【0046】電荷発生層(35)は、電荷発生材料として上述したTiOPcと一般式(1)のアゾ顔料を主成分とする層である。電荷発生層(35)は、前記電荷発生材料を必要に応じてバインダー樹脂とともに適当な溶剤中に分散し、これを導電性支持体上に塗布し、乾燥することにより形成される。

【0047】本発明に使用されるTiOPcの結晶形は、公知の結晶形(無定形を含む)すべてを用いることができかつ有用であるが、必ずしもそれに限定されるものではない。また、一般式(1-1)、(1-2)、

(1-3)のアゾ顔料は、基本的に無定形を示す傾向にあるが、必ずしもそれに限定されるものではない。本発明に使用されるTiOPcと一般式(1-1)、(1-2)、(1-3)からなる群から選択されるアゾ顔料の比は、TiOPcが1に対して、アゾ顔料が0.01~100であり、好ましくは0.1~90である。これらの顔料の混合方法は、TiOPcと一般式(1-1)、(1-2)、(1-3)からなる群から選択されるアゾ顔料を最初から同時に次に記す溶媒に分散してもよいし、あるいは、まずTiOPcを分散したところへアゾ顔料を添加して混合してもよいし、また、順番が逆でもよい。さらに、TiOPcとアゾ顔料を各々別々に分散したものをあとで混ぜ合わせてもよい。

【0048】分散媒としての非水溶媒には、公知のものが広く使用できる、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、エチルセルソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル、ジクロロメタン(MDC)、ジクロロエタン、モノクロロベンゼン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、リグロイン等が好ましく使用できる。これらの溶媒は、単独でまたは混合して用いられる。これらの溶媒は最初から混合して使用してもよいし、また、これらの溶媒を用いてTiOPcおよび/または一般式(1)のアゾ顔料を分散した後に希釈溶媒を混合してもよい。

【0049】また適宜使用してもよいバインダー樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリアクリルアミドなどが挙げられ用いられる。バインダー樹脂と顔料との比率は0/3~3/1が好ましく、より好ましくは0/2~2/1である。バインダー樹脂は、分散前に添加してもよいし、あるいは、TiOPc

と一般式(1-1)、(1-2)、(1-3)および／またはアゾ顔料と溶媒のみで分散した後に添加してもよい。また、分散の途中で添加することも可能である。

【0050】メディアの材質としては、ジルコニア、ガラス、アルミナ、非酸化物、金属などが挙げられ用いられる。

【0051】湿式分散によって分散液を得るための分散手段としては、ボールミル、アトライター、サンドミル、振動ミル、円盤振動ミル、ペイントシェーカー、ジェットミルなどの公知の方法が挙げられ用いられる。ただし、目的とする分散液の作製条件は、各分散条件により異なるため、画一的に定義することはできない。その理由としては分散手段乃至その使用条件により粉砕力、分散力、錬磨力等の比率が異なるためと考えることができるし、また、使用する溶媒種によっても分散条件が異なることが挙げられる。

【0052】塗布液の塗工法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の方法を用いることができる。

【0053】電荷発生層(35)には、上記のTiOPcと一般式(1)のアゾ顔料の他にその他の電荷発生材料を併用することも可能であり、その代表として、アゾ系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、キナクリドン系顔料、キノロン系縮合多環化合物、スクアリック酸系染料、他のフタロシアニン系顔料、ナフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩系染料等が挙げられ用いられる。

【0054】電荷発生層(35)の膜厚は、0.01～5μm程度が適当であり、好ましくは0.1～2μmである。

【0055】電荷輸送層(37)は、電荷輸送物質および結着樹脂を適当な溶剤に溶解乃至分散し、これを電荷発生層上に塗布、乾燥することにより形成できる。また、必要により可塑剤、レベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

【0056】電荷輸送物質には、正孔輸送物質と電子輸送物質とがある。電荷輸送物質としては、例えばクロルアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサンテン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、2,6,8-トリニトロ-4H-インデノ〔1,2-b〕チオフェン-4-オン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェン-5,5-ジオキサイド、ベンゾキノン誘導体等の電子受容性物質が挙げられる。

【0057】正孔輸送物質としては、ポリ-N-ビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリ-N-カルバゾリルエチルグルタマートおよびその誘導体、ビレン-ホルムアルデヒド縮合物およびその誘導体、ポリビニルピレ

ール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、モノアリアルアミン誘導体、ジアリアルアミン誘導体、トリアリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、 $\alpha$ -フェニルスチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ジアリアルメタン誘導体、トリアリアルメタン誘導体、9-スチリルアントラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、ジビニルベンゼン誘導体、ヒドラゾン誘導体、インデン誘導体、ブタジェン誘導体、ビレン誘導体等、ビススチルベン誘導体、エナミン誘導体等その他公知の材料が挙げられる。これらの電荷輸送物質は単独、または2種以上混合して用いられる。

【0058】結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジェン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアラート、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられる。

【0059】電荷輸送物質の量は結着樹脂100重量部に対し、20～300重量部、好ましくは40～150重量部が適当である。また、電荷輸送層の膜厚は5～100μm程度とすることが好ましい。ここで用いられる溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトンなどが用いられる。

【0060】本発明において電荷輸送層(37)中に可塑剤やレベリング剤を添加してもよい。可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど一般の樹脂の可塑剤として使用されているものがそのまま使用でき、その使用量は、結着樹脂に対して0～30重量%程度が適当である。レベリング剤としては、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイルなどのシリコーンオイル類や、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマーあるいは、オリゴマーが使用され、その使用量は結着樹脂に対して、0～1重量%が適当である。

【0061】次に感光層が単層構成(33)の場合について述べる。上述したTiOPcと一般式(1-1)、(1-2)及び／又は(1-3)から選択されるアゾ顔料を結着樹脂中に分散した感光体が使用できる。単層感光層は、電荷発生物質および電荷輸送物質および結着樹脂を適当な溶剤に溶解乃至分散し、これを塗布、乾燥することによって形成できる。さらに、この感光層には上述した電荷輸送材料を添加した機能分離タイプとしても

良く、良好に使用できる。また、必要により、可塑剤やレベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

【0062】結着樹脂としては、先に電荷輸送層(37)で挙げた結着樹脂をそのまま用いるはかに、電荷発生層(35)で挙げた結着樹脂を混合して用いてもよい。結着樹脂100重量部に対する電荷発生物質の量は5~40重量部が好ましく、電荷輸送物質の量は0~190重量部が好ましくさらに好ましくは50~150重量部である。単層感光層は、電荷発生物質、結着樹脂を必要ならば電荷輸送物質とともにテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジクロロエタン、シクロヘキサン等の溶媒を用いて分散機等で分散した塗工液を、浸漬塗工法やスプレーコート、ビードコートなどで塗工して形成できる。単層感光層の膜厚は、5~100 $\mu$ m程度が適当である。

【0063】本発明の電子写真感光体には、導電性支持体(31)と感光層との間に下引き層を設けることができる。下引き層は一般には樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はその上に感光層を溶剤で塗布することを考えると、一般の有機溶剤に対して耐溶剤性の高い樹脂であることが望ましい。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド-メラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等が挙げられる。また、下引き層にはモアレ防止、残留電位の低減等のために酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で例示できる金属酸化物の微粉末顔料を加えてもよい。

【0064】これらの下引き層は前述の感光層におけるような適当な溶媒、塗工法を用いて形成することができる。更に本発明における下引き層として、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤等を使用することもできる。この他、本発明における下引き層には、 $Al_2O_3$ を陽極酸化にて設けたものや、ポリバラキシリレン(バリレン)等の有機物や $SiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $ITO$ 、 $CeO_2$ 等の無機物を真空薄膜作成法にて設けたものも良好に使用できる。このほかにも公知のものを用いることができる。下引き層の膜厚は0~5 $\mu$ mが適当である。

【0065】本発明の電子写真感光体には、感光層保護の目的で、保護層が感光層の上に設けられることもある。保護層に使用される材料としてはABS樹脂、AC樹脂、オレフィン-ビニルモノマー共重合体、塩素化ポリエーテル、アリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリレート、ポリアリルスルホン、ポリブチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタート、ポリ

イミド、アクリル樹脂、ポリメチルペンテン、ポリプロピレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリスチレン、AS樹脂、ブタジエンスチレン共重合体、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エポキシ樹脂等の樹脂が挙げられる。保護層にはその他、耐摩耗性を向上する目的でポリテトラフルオロエチレンのような弗素樹脂、シリコン樹脂およびこれらの樹脂に酸化チタン、酸化錫、チタン酸カリウム等の無機材料を分散したもの等を添加することができる。保護層の形成法としては通常の塗布法が採用される。なお保護層の厚さは0.1~10 $\mu$ m程度が適当である。また、以上のほかに真空薄膜作成法にて形成したa-C、a-SiCなど公知の材料を保護層として用いることができる。

【0066】本発明においては感光層と保護層との間に中間層を設けることも可能である。中間層には、一般にバインダー樹脂を主成分として用いる。これら樹脂としては、ポリアミド、アルコール可溶性ナイロン、水溶性ポリビニルブチラール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。中間層の形成法としては、前述のごとく通常の塗布法が採用される。なお、中間層の厚さは、0.05~2 $\mu$ m程度が適当である。

【0067】次に図面を用いて本発明の電子写真方法ならびに電子写真装置を詳しく説明する。第4図は、本発明の電子写真プロセスおよび電子写真装置を説明するための概略図であり、下記するような変形例も本発明の範疇に属するものである。

【0068】第4図において、この電子写真装置は、ドラム状の感光体(1)の上面に、近接しかつ円周に沿って、反時計方向に、除電露光部(2)、帯電チャージ(3)、イレーサ(4)、画像露光部(5)、現像ユニット(6)、転写前チャージ(7)、転写チャージ(10)、分離チャージ(11)、分離爪(12)、クリーニング前チャージ(13)、ファープラシ(14)、クリーニングブラシ(15)を順次付設してなる。さらに転写紙(9)を、感光体(1)と転写チャージ(10)および分離チャージ(11)の間に送りこむためのレジストローラ(8)を付設している。感光体(1)は、ドラム状の導電性支持体とその上面に密着した感光層からなり、反時計方向に回転する。

【0069】上記の電子写真装置を使用した電子写真方法においては、感光体(1)は、反時計方向に回転して、帯電チャージ(3)で負(または正)に帯電され、画像露光部(5)からの露光によって、静電潜像を感光体(1)上に形成する。

【0070】転写手段には、一般に上記の帯電器が使用できるが、図に示されるように転写チャージと分離チャージを併用したものが効果的である。

【0071】また、画像露光部(5)、除電ランプ(2)等で使用する光源としては、蛍光灯、タングステ

ンランプ、ハロゲンランプ、水銀灯、ナトリウム灯、発光ダイオード(LED)、半導体レーザー(LD)、エレクトロルミネッセンス(EL)等の発光物を使用することができる。そして、所望の波長域の光のみを照射するために、シャープカットフィルター、バンドパスフィルター、近赤外カットフィルター、ダイクロイックフィルター、干渉フィルター、色温度変換フィルターなどの各種フィルターを用いることもできる。かかる光源等は、第4図に図示した工程の他に、光照射を併用した転写工程、除電工程、クリーニング工程、あるいは前露光等の工程を設けることにより、感光体に光が照射される際にも用いることができる。

【0072】現像ユニット(6)において、感光体(1)上にトナーを付着させて静電潜像をし、転写前チャージ(7)によって、トナー像の帯電状態を調整した後、転写チャージ(10)により転写紙(9)にトナー像を転写し分離チャージ(11)によって感光体(1)と転写紙(9)との静電的付着状態を解消し、分離爪(12)によって転写紙(9)を感光体(1)から分離する。転写紙(9)の分離後、クリーニング前チャージ(13)、ファブラス(14)およびクリーニングブラシ(15)により感光体(1)表面を清掃する。このクリーニングは、クリーニングブラシ(15)だけで、残存するトナーを除去することにより行なうこともできる。

【0073】感光体に負(または正)帯電を施して画像露光を行なった場合、感光体上には負(または正)の静電潜像が形成される。これを正(または負)に帯電したトナー(検電微粒子)で現像すれば、ポジ画像が得られるし、逆に負(または正)に帯電したトナーで現像すれば、ネガ画像が得られる。かかる現像手段には、公知の方法を適用することができ、また、除電手段にも公知の方法が用いられる。

【0074】この例においては、導電性支持体はドラム状のものとして示されているが、シート状、エンドレスベルト状のものを使用することができる。クリーニング前チャージとしては、コロトロン、スコロトロン、固体帯電器、(ソリッド・ステート・チャージャー)、帯電ローラなどをはじめとする公知の帯電手段を用いることができる。また転写チャージおよび分離チャージには、通常上記の帯電手段を使用することができるが、図4に示すように転写チャージと分離チャージを一体化した帯電器は、効率的で好ましい。クリーニングブラシには、ファブラス、マグファブラスなどをはじめとする公知のものを使用することができる。

【0075】第5図は、本発明の電子写真プロセスの別\*

TiOPc顔料粉末 : 2部  
下記構造式の一般式(1-1)のアゾ顔料 : 1部

【0081】

\*の例を説明する概略図を示す。この例において、ベルト状の感光体(21)は、特定の不純物含有量が規定されたTiOPc感光層を有しており、駆動ローラ(22a)、(22b)により駆動され、帯電チャージャー(23)による帯電、像露光源(24)による画像露光、現像(図示せず)、転写チャージ(25)による転写、クリーニング前露光部(26)によるクリーニング前露光、クリーニングブラシ(27)によるクリーニング、除電光源(28)による除電からなる一連の作像が繰り返し行なわれる。なお、この場合クリーニング前露光部の露光は、感光体(21)の導電性支持体側より行なわれる。勿論この場合、導電性支持体は透光性である。

【0076】以上に図示した電子写真プロセスは、本発明における実施態様を例示するものであって、もちろん他の実施形態も可能である。例えば、第5図においてクリーニング前露光は、感光層側から行なうことができるし、また画像露光部および除電露光部の露光を、導電性支持体側から行なうこともできる。

【0077】一方、光照射工程としては、像露光、クリーニング前露光、除電露光が図示されているが、他に転写前露光、像露光のブレ露光、およびその他公知の光照射工程を設けて、感光体に光照射を行なうこともできる。

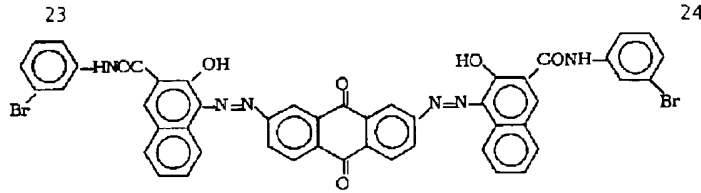
【0078】以上に示すような本発明の画像形成手段は、複写装置、ファクシミリ、プリンターなどの装置内に固定して組み込まれていてもよいが、プロセスカートリッジの形でそれら装置内に組み込まれてもよい。プロセスカートリッジとは、感光体を内蔵し、他に帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段を含んだ1つの装置(部品)である。プロセスカートリッジの形状等は多く挙げられるが、一般的な例として、第6図に示すものが挙げられる。図6に示されるプロセスカートリッジは、感光体(16)の周辺に配置された帯電チャージャー(17)、クリーニングブラシ(18)、画像露光部(19)、現像ローラ(20)等からなるコンパクトな構造を有する。

【0079】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明が実施例により制約を受けるものではない。なお、部はすべて重量部である。

【0080】(実施例1)内容積1リットルのバイレックスガラス性ボールミルポットに部分安定化ジルコニウムボールを充填し、次に示す各素材を投入後、常温で60時間転動分散し、分散液を得た。

【化21】



ポリビニルブチラール

: 1.5部

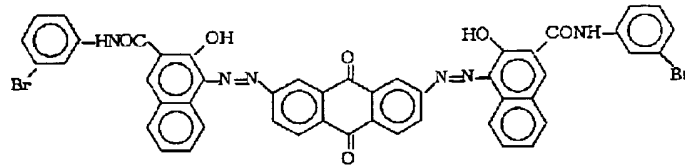
2-ブタノン

: 200部

【0082】(実施例2) 下記構造式の一般式(1-2)のアゾ顔料を用いた以外は実施例1と同様にして分散液を得た。 \*【0083】

【化22】

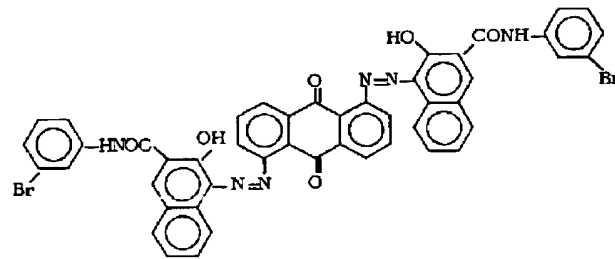
\*10



【0084】(実施例3) 下記構造式の一般式(1-3)のアゾ顔料を用いた以外は実施例1と同様にして分散液を得た。 \*【0085】

【化23】

※



【0086】(比較例1) 実施例1で用いたものと同じ ★60時間転動分散し、分散液を得た。  
ボールミルポットに、次に示す各素材を投入後、常温で★

TiOPc顔料粉末

: 2部

ポリビニルブチラール

: 1.5部

2-ブタノン

: 200部

【0087】(実施例4) 実施例1で用いたものと同じ ☆20時間転動分散し、分散液を得た。  
ボールミルポットに、次に示す各素材を投入後、常温で☆

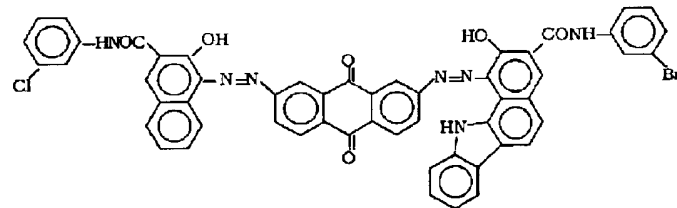
TiOPc顔料粉末

: 2部

下記構造式の一般式(1-1)のアゾ顔料

: 2部

【0088】 ◆◆【化24】



ポリビニルブチラール

: 1部

テトラヒドロフラン

: 200部

【0089】(比較例2) 実施例1で用いたものと同じ \*20時間転動分散し、分散液を得た。  
ボールミルポットに、次に示す各素材を投入後、常温で\*

実施例2で用いた一般式(1-2)のアゾ顔料

: 2部

ポリビニルブチラール

: 0.5部

テトラヒドロフラン

: 200部

【0090】（実施例5）実施例1で用いたものと同じ \* 5時間転動分散した。  
ボールミルポットに、次に示す各素材を投入後、常温で\*

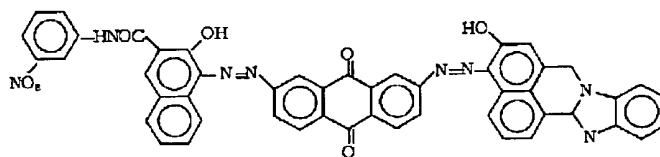
TiOPc顔料粉末 : 3部  
ポリビニルブチラール : 1部  
テトラヒドロフラン : 100部

次いで、下記の素材を投入し、さらに12時間分散を行※ ※ない、目的の分散液を得た。

下記構造式の一般式(1-2)のアゾ顔料 : 1部

【0091】

★★【化25】



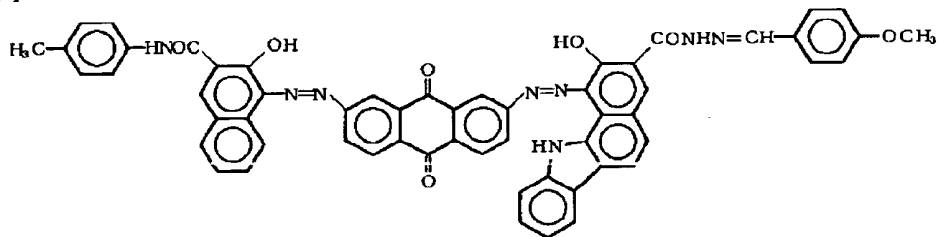
2-ブタノン : 100部

【0092】（実施例6）実施例1で用いたものと同じ ☆ 5時間転動分散した。  
ボールミルポットに、次に示す各素材を投入後、常温で☆

TiOPc顔料粉末 : 3部  
下記構造式の一般式(1-2)のアゾ顔料 : 1.5部

【0093】

◆◆【化26】



ポリビニルブチラール : 1部  
テトラヒドロフラン : 150部

【0094】次いで、下記の素材を投入し、さらに12\*30\*時間分散を行ない、目的の分散液を得た。

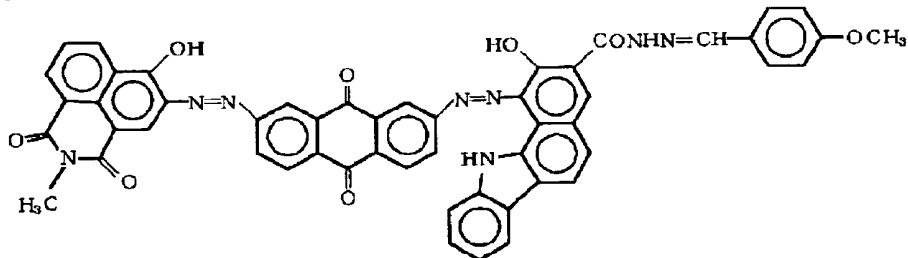
TiOPc顔料粉末 : 2部  
エチルセルソルブ : 50部

【0095】（実施例7）実施例1で用いたものと同じ ※ 10時間転動分散し分散液を得た。  
ボールミルポットに、次に示す各素材を投入後、常温で※

下記構造式の一般式(1-2)のアゾ顔料 : 1.3部

【0096】

★★【化27】



ポリビニルブチラール : 1部  
テトラヒドロフラン : 50部

【0097】これと同時に、実施例1で用いたものと同じ ☆ で10時間転動分散し分散液を得た。  
ボールミルポットに、次に示す各素材を投入後、常温☆

TiOPc顔料粉末 : 2部  
エチルセルソルブ : 50部

次に、これらの分散物を混合し、さらに10時間分散し分散液を得た。

【0098】以上のように作製した実施例1～7、比較例1～2の各分散液を、内径5mm、長さ30cmのガラス管に入れ、二日間放置した。その時生じた上澄み部分の長さ（分散液が透明になった長さ）を測定した。

【0099】次に、作製した実施例1～7、比較例1～2各分散液を用い、アルミ蒸着したポリエチレンテレフ

＊タレートフィルム上に、ブレード塗工法で乾燥膜厚約0.3μmのチタニルフタロシアニンおよび／または一般式(1-1～3)で表わされるビスアゾ顔料を分散した有機光導電層を形成した。このときの塗膜の状態を目視にて判定した。以上の各測定結果を、表1に示す。

【0100】

【表1】

	分散液放置試験の上澄みの長さ (mm)	ブレード塗工による塗膜の外観
実施例1	0	良好
実施例2	0	良好
実施例3	1	良好
比較例1	38	はじきによる膜欠陥発生
実施例4	2	良好
比較例2	43	膜エムラによる塗膜の濃淡発生
実施例5	1	良好
実施例6	0	良好
実施例7	2	良好

【0101】次に、アルミニウム・シリンダー上に下記組成の下引き層塗工液、上記の実施例1～5および比較例1～2の顔料分散液、および下記組成の電荷輸送層塗工液を、順次塗布・乾燥し、乾燥膜厚が各々3.5μm※

20※の下引き層、0.2μmの電荷発生層、24μmの電荷輸送層を設け、積層感光体を作製した。これらを、上記の実施例1～5および比較例1～2の感光体と称することにする。

◎下引き層塗工液

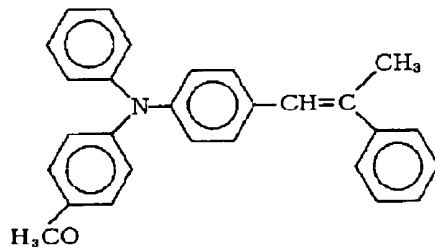
二酸化チタン粉末	15部
ポリビニルブチルアセテート	3部
エポキシ樹脂	3部
2-ブタノン	150部

◎電荷輸送層塗工液

ポリカーボネート	10部
下記構造式の電荷輸送物質	8部

【0102】

【化28】



40

塩化メチレン

80部

【0103】以上の各感光体の特開昭60-100167号公報に開示されている評価装置で次のような測定を行なった。コロナ放電電圧-5.7kVで帯電20秒後の電位Vm(V)、暗減衰20秒後の電位Vo(V)、強度6lxの白色光により電位Voを1/5に盛衰させるのに必要な露光量E1/5[1x・s]を測定した。

【0104】電位保持率を次のように定義する。

電位保持率=Vo/Vm

【0105】上記の各電子写真感光体を第4図に示す電子写真プロセスに装着し、(ただし、画像露光光源を680nmに発光を持つLEDとした)、連続して一万枚の印刷を行ない、その時の印刷画像を評価した。以上の結果を、表2に示す。

【0106】

【表2】



感光体	顔料分散液	感光体の特性評価		10000枚印刷後の画像評価
		$V_o/V_m$	$E_{1/2}[lx \cdot s]$	
実施例1	実施例1	0.78	0.34	良好
実施例2	実施例2	0.72	0.35	良好
実施例3	実施例3	0.77	0.37	良好
比較例1	比較例1	0.66	0.74	画像濃度低下の発生
実施例4	実施例4	0.74	0.35	良好
比較例2	比較例2	0.81	0.96	地汚れと黒ボチ発生
実施例5	実施例5	0.78	0.38	良好
実施例6	実施例6	0.75	0.37	良好
実施例7	実施例7	0.76	0.36	良好

## 【0107】

【発明の効果】以上、詳細かつ具体的な説明から明らかのように、本発明によれば、チタニルフタロシアニンと特定の化学構造を有するアゾ顔料からなる混合分散液を作製することで、分散安定かつ塗工安定性に優れた光導電性顔料の分散液を作製することができる。また、本発明によれば、チタニルフタロシアニンと特定の化学構造を有するアゾ顔料からなる高感度な光導電層を形成することができる。更に本発明によれば、チタニルフタロシアニンと特定の化学構造を有するアゾ顔料からなる光導電層を有する光導電体を含む電子写真方法ならびに電子写真装置が提供されるため、異常画像の発生しない高品質の印字システムが提供されるという極めて優れた効果を奏するものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における有機光導電層の1例を表わす断面図である。

【図2】本発明における有機光導電層の別の構成例を示す断面図である。

【図3】本発明における有機光導電層のまた別の構成例を示す断面図である。

【図4】本発明の電子写真プロセスおよび電子写真装置を説明するための概略図である。

【図5】本発明の電子写真プロセスの別の例を説明する概略図である。

【図6】本発明のプロセスカートリッジを示した図である。

## 【符号の説明】

1 感光体

\* 2 除電ランプ

3 帯電チャージャ

4 イレーサ

5 画像露光部

6 現像ユニット

7 転写前チャージャ

20 8 レジストローラ

9 転写紙

10 転写チャージャ

11 分離チャージャ

12 分離爪

13 クリーニング前チャージャ

14 ファーブラシ

15 クリーニングブラシ

16 感光体

17 帯電チャージャ

30 18 クリーニングブラシ

19 画像露光部

20 現像ローラ

21 感光体

22 a 駆動ローラ

22 b 駆動ローラ

23 帯電チャージャ

24 像露光源

25 転写チャージャ

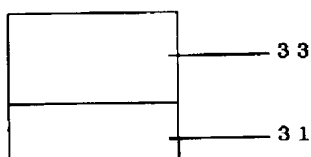
26 クリーニング前露光

40 27 クリーニングブラシ

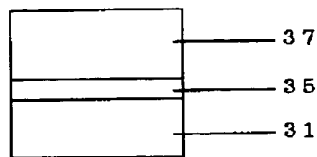
28 除電光源

\*

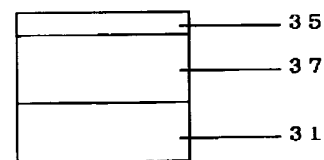
【図1】



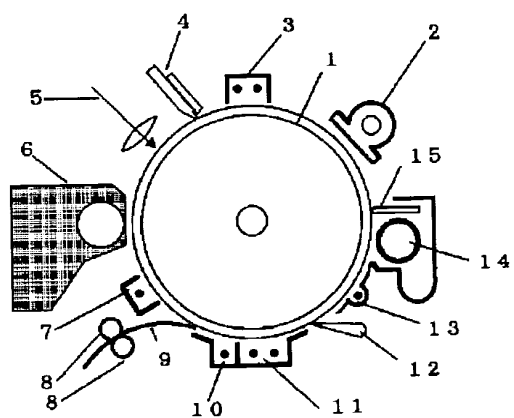
【図2】



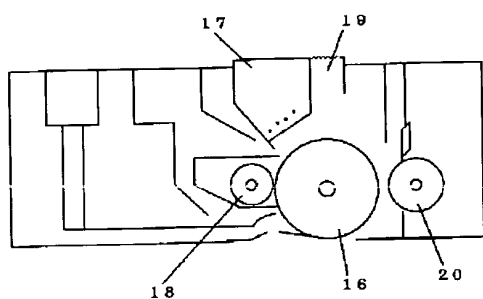
【図3】



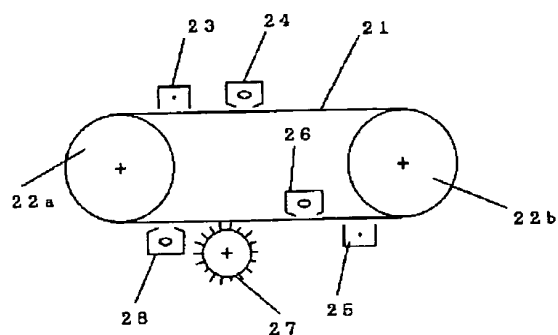
【図4】



【図6】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 梅田 実  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

Fターム(参考) 2H068 AA19 AA31 AA34 AA35 BA39  
BA47 BA53 FA13